

**FINELY POROUS MEMBRANE AND MANUFACTURE THEREOF****Publication number:** JP11319522**Publication date:** 1999-11-24**Inventor:** MATSUDA SHIGENOBU; NAGOYA FUJIHARU**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND**Classification:**

**- international:** B01D39/00; B01D39/16; B01D69/06; B01D71/34;  
H01B1/12; B01D39/00; B01D39/16; B01D69/00;  
B01D71/00; H01B1/12; (IPC1-7): B01D71/34;  
B01D39/00; B01D39/16; B01D69/06; H01B1/12

**- european:****Application number:** JP19980224442 19980807**Priority number(s):** JP19980224442 19980807; JP19980065765 19980316

Report a data error here

**Abstract of JP11319522**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a finely porous membrane of a vinylidene fluoride type polymer having a uniform structure and excellent fluid permeable property, separation capability for separating a fine particle from a fluid, mechanical characteristic, and high chemical resistance and to provide a method for manufacturing the finely porous membrane. **SOLUTION:** A vinylidene fluoride polymer is dissolved in a solvent capable of forming a percolation structure at a specified dissolution temperature and cooled by air, roll cooling, or a cooling solvent having affinity in some degree for the vinylidene fluoride polymer at the cooling temperature to form a gel formed body and then the solvent is removed from the formed body by using a volatile liquid.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-319522

(43)公開日 平成11年(1999)11月24日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 0 1 D 71/34		B 0 1 D 71/34	
39/00		39/00	B
39/16		39/16	C
69/06		69/06	
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12	Z
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 16 頁)			

(21)出願番号	特願平10-224442	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成10年(1998)8月7日	(72)発明者	松田 成信 大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平10-65765	(72)発明者	名古屋 藤治 大阪府高槻市八丁畷町11番7号 旭化成工業株式会社内
(32)優先日	平10(1998)3月16日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 微多孔膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 均質な構造をもち、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、機械的特性、及び耐品性が優れるフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜とその製造法を提供する。

【解決手段】 フッ化ビニリデン系重合体をパーコレーション構造形成可能な溶媒に特定の溶解温度において溶解し、空冷、ロール冷却またはフッ化ビニリデン系重合体とその冷却温度においてある程度の親和性を持った冷却媒体で冷却することによってゲル状成形体を形成し、その後に揮発性液体を用いて溶媒を除去することを特徴とする微多孔膜の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量 $1 \times 10^5$ 以上のフッ化ビニリデン系重合体を含む重合体相と、ハーフドライ法による平均孔径が $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ であって、一方の面から他方の面に連通している空隙部とからなる微多孔膜であって、その内部構造が(A)で定義するパーコレーション構造である微多孔膜。

(A) 重合体相は三次元的に任意の方向に分岐した等方性の網状構造を形成しており、空隙部は網状構造の該重合体相に囲まれて形成され、各空隙部は相互に連通している構造。

【請求項2】 重量平均分子量 $1 \times 10^5$ 以上のフッ化ビニリデン系重合体とその溶媒からなる溶液を冷却して、二相ゲルを形成させることにより製造された請求項1記載の微多孔膜。

【請求項3】 微多孔膜の少なくとも一方の表面層は、内部構造と同一構造でなく、内部構造と同一構造でない表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径は、内部構造と同じまたはそれ以上である請求項1記載の微多孔膜。

【請求項4】 微多孔膜の両表面層の構造は、パーコレーション構造であり、両表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径は、内部構造と同じまたはそれ以上である請求項1記載の微多孔膜。

【請求項5】 微多孔膜の少なくとも一方の表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径は、内部構造より小さい請求項1記載の微多孔膜。

【請求項6】 ハーフドライ法による平均孔径に対するバブルポイント法による最大孔径との比が2.0以下である請求項1記載の微多孔膜。

【請求項7】 ハーフドライ法による平均孔径が $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ である請求項1記載の微多孔膜。

【請求項8】 請求項1に記載のフッ化ビニリデン系重合体：(B)で定義するパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒 $=10:90 \sim 60:40$ の重量比で、(C)に定義するパーコレーション構造形成可能な温度 $T_s$ でフッ化ビニリデン系重合体を溶解した後、この溶液を押出装置で押出し、冷却して二相ゲルからなるゲル状成形体を形成した後、下記 i)、ii) 及び iii) から選ばれたいずれかの処理を行うこととからなる微多孔膜の製造方法。

i) 延伸を行うことなしに揮発性液体を用いて溶媒を除去する。

ii) 溶媒を除去する前に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行った後に揮発性液体を用いて溶媒を除去する。

iii) 揮発性液体を用いて溶媒を除去した後に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行う。

(B) フッ化ビニリデン系重合体10～60重量%の範囲内の、任意の濃度のフッ化ビニリデン系重合体の溶液

について、横軸に溶解温度 $T_s$ 、縦軸に各溶解温度の溶液から製膜された膜の破断伸度 $TL$ を $T_s = 100^\circ\text{C}$ を起点に $5^\circ\text{C}$ 間隔でプロットした時に、 $-(TL_s + 5 - TL_s) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$  ( $TL_s + 5$ は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における $TL$ 、 $TL_s$ は $T_s$ における $TL$ ) が最大となる $T_s$ に $2.5^\circ\text{C}$ をプラスした温度( $T_s + 2.5^\circ\text{C}$ )を $T_u$ とする。一方、横軸に $T_s$ 、縦軸にその膜の空隙率 $P$ を同様にプロットした時に( $Ps + 5 - Ps$ ) /  $\{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$  ( $Ps + 5$ は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における $P$ 、 $Ps$ は $T_s$ における $P$ ) が最大となる $T_s$ に $2.5^\circ\text{C}$ をプラスした温度( $T_s + 2.5^\circ\text{C}$ )を $T_1$ とする。上記の濃度範囲内の少なくとも一濃度の溶液が $T_1$ 及び $T_u$ の両者を保有し、( $T_u - T_1$ )  $> 0$ の場合、その溶媒はパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒である。

(C)  $T_1 \leq T_s \leq T_u$ を満たす溶解温度 $T_s$ 。

【請求項9】 押出し装置で押し出した溶液を、液体状の冷却媒体、空気及びロールから選ばれた少なくとも一種により冷却する請求項8に記載の微多孔膜の製造方法。

【請求項10】 液体状の冷却媒体が、パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒から選ばれた少なくとも一種である請求項9に記載の微多孔膜の製造方法。

【請求項11】 液体状の冷却媒体が、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、セバシン酸エステル類、アジピン酸エステル類、トリメリト酸エステル類、リン酸エステル類及びケトン類から選ばれた少なくとも一種である請求項9に記載の微多孔膜の製造方法。

【請求項12】 (B)で定義するパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒が、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、セバシン酸エステル類、アジピン酸エステル類、トリメリト酸エステル類、リン酸エステル類及びケトン類から選ばれた少なくとも一種である請求項8に記載の微多孔膜の製造方法。

【請求項13】 重量平均分子量 $1 \times 10^5$ 以上のフッ化ビニリデン系重合体：(B)で定義するパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒 $=10:90 \sim 60:40$ の重量比で、(C)に定義するパーコレーション構造形成可能な温度 $T_s$ においてフッ化ビニリデン系重合体を溶解した後、この溶液を押出装置で押出し、冷却して得られる二相ゲルからなるゲル状成形体。

(B) フッ化ビニリデン系重合体10～60重量%の範囲内の、任意の濃度のフッ化ビニリデン系重合体の溶液について、横軸に溶解温度 $T_s$ 、縦軸に各溶解温度の溶液から製膜された膜の破断伸度 $TL$ を $T_s = 100^\circ\text{C}$ を起点に $5^\circ\text{C}$ 間隔でプロットした時に、 $-(TL_s + 5 - TL_s) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$  ( $TL_s + 5$ は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における $TL$ 、 $TL_s$ は $T_s$ における $TL$ ) が最大となる $T_s$ に $2.5^\circ\text{C}$ をプラスした温度( $T_s +$

2.5℃)を $T_u$ とする。一方、横軸に $T_s$ 、縦軸にその膜の空孔率 $P$ を同様にプロットした時に $(P_s + 5 - P_s) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$  ( $P_s + 5$ は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における $P$ 、 $P_s$ は $T_s$ における $P$ )が最大となる $T_s$ に2.5℃をプラスした温度( $T_s + 2.5^\circ\text{C}$ )を $T_1$ とする。上記の濃度範囲内の少なくとも一濃度の溶液が $T_1$ 及び $T_u$ の両者を保有し、 $(T_u - T_1) > 0$ の場合、その溶媒はパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒である。

(C)  $T_1 \leq T_s \leq T_u$ を満たす溶解温度 $T_s$ 。

【請求項14】 重量平均分子量 $1 \times 10^5$ 以上のフッ化ビニリデン系重合体：(B)で定義したパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒と該フッ化ビニリデン系重合体と相溶性の熱可塑性樹脂の混合物=10:90~60:40の重量比で、しかも該フッ化ビニリデン系重合体とそれと相溶する熱可塑性樹脂の合計が60重量%以下で、該フッ化ビニリデン系重合体：それと相溶する熱可塑性樹脂=40:60~90:10の重量比の条件の下で、(C)に定義したパーコレーション構造形成可能な温度 $T_s$ でフッ化ビニリデン系重合体及びそれと相溶する熱可塑性樹脂を溶解した後、この溶液を押出装置で押出し、冷却して二相ゲルからなるゲル状成形体を形成した後、下記iv)、v)及びvi)から選ばれたいずれかの処理を行うことからなる微多孔膜の製造方法。

iv) 延伸を行うことなしに揮発性液体を用いて溶媒及びフッ化ビニリデン系重合体と相溶する熱可塑性樹脂を除去する。

v) 溶媒及びフッ化ビニリデン系重合体と相溶する熱可塑性樹脂を除去する前に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行った後に揮発性液体を用いて溶媒を除去する。

vi) 揮発性液体を用いて溶媒及びフッ化ビニリデン系重合体と相溶する熱可塑性樹脂を除去した後に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行う。

(B) フッ化ビニリデン系重合体10~60重量%の範囲内の、任意の濃度のフッ化ビニリデン系重合体の溶液について、横軸に溶解温度 $T_s$ 、縦軸に各溶解温度の溶液から製膜された膜の破断伸度 $TL$ を $T_s = 100^\circ\text{C}$ を起点に5℃間隔でプロットした時に、 $-(TL_s + 5 - TL_s) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$  ( $TL_s + 5$ は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における $TL$ 、 $TL_s$ は $T_s$ における $TL$ )が最大となる $T_s$ に2.5℃をプラスした温度( $T_s + 2.5^\circ\text{C}$ )を $T_u$ とする。一方、横軸に $T_s$ 、縦軸にその膜の空孔率 $P$ を同様にプロットした時に $(P_s + 5 - P_s) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$  ( $P_s + 5$ は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における $P$ 、 $P_s$ は $T_s$ における $P$ )が最大となる $T_s$ に2.5℃をプラスした温度( $T_s + 2.5^\circ\text{C}$ )を $T_1$ とする。上記の濃度範囲内の少なくとも一濃度の溶液が $T_1$ 及び $T_u$ の両者を保有し、 $(T_u - T_1) > 0$

の場合、その溶媒はパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒である。

(C)  $T_1 \leq T_s \leq T_u$ を満たす溶解温度 $T_s$ 。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ウイルス除去フィルターを含む各種フィルター、精密濾過膜、限外濾過膜、電池用セパレータ、電解質コンデンサー用隔膜、固体電解質電池用電解質保持体等の用途に好適に使用される微多孔膜とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】微多孔膜は、ウイルス除去フィルターを含む各種フィルター、限外濾過膜、精密濾過膜、電池用セパレータ、電解コンデンサー用隔膜、固体電解質電池用電解質保持体等の各種用途に用いられている。これらの用途において重要な因子は、膜の孔径と構造の均質性、並びにこれらに依存する流体の透過特性及び流体から微粒子を分離する際の分離特性である。

【0003】また、フッ化ビニリデン系重合体からなる微多孔膜は、耐薬品性、耐熱性、機械的特性に優れた諸特性を持つ微多孔膜として期待される。微多孔膜を分離膜として用いる場合、分離の対象となる物質のサイズによって膜の孔径を選択する必要がある。また、均質性すなわち孔径分布は膜の分離性能に著しく影響を及ぼす。さらに流体の透過性は分離効率に大きな影響を与える。一方、微多孔膜の製造的側面から見れば、上記の特性の制御の自由度が高く、製造条件の変動を吸収できる安定な方法が望まれる。

【0004】従来、フッ化ビニリデン系重合体微多孔膜の製造方法としては、(1)フッ化ビニリデン系重合体を溶媒に均一溶解した後、フッ化ビニリデン系重合体を溶解しない非溶媒中に浸すことによって固液または液々相分離させる湿式製膜法(例えば特開昭60-97001号公報)、(2)フッ化ビニリデン系重合体と有機液状体と親水性無機微粉体を混合し熔融成形し、ついでその成型物から有機液状体と親水性無機微粉体を抽出して微多孔膜を得る方法(特開昭58-93734号公報)、(3)フッ化ビニリデン系重合体と有機液状体と疎水性無機微粉体を混合し熔融成形し、ついでその成型物から有機液状体及び疎水性無機微粉体を抽出して微多孔膜を得る方法(特開平3-215535号公報)などがある。

【0005】湿式製膜法では、スキン層を有する不均質な微多孔膜が殆どである。特開昭60-97001号公報には網状組織を形成した微多孔膜を得る方法が開示されているが、湿式製膜法であるため機械的強度に問題がある。特開昭58-93734号公報に開示されている、親水性シリカを使用する方法で製造された微多孔膜には、マクロボイド(粗大孔)が多く存在し、破断伸度が小さく高温高压での使用に耐えないという問題点があ

る。

【0006】また、フッ化ビニリデン系重合体と有機液状体及び疎水性または親水性シリカなどの無機微粉体を混合し、熔融成形する方法では、無機微粉体の分散状態が悪いとピンホール等の構造欠陥が生じやすく不都合である。また、性能面だけでなく製造の側面から見ても、構造欠陥が原因で生産収率が落ちたり、溶媒の抽出に加えて無機微粉体の抽出が加わり生産時間が長くなってしまふ等の不都合がある。特開平3-215535号公報に開示されている疎水性シリカを使用する方法で製造された微多孔膜は、比較的均質な構造を持ち、破断強度・破断伸度も高いが、上記のシリカに由来する構造上の欠陥が存在する。

【0007】また、疎水性あるいは親水性シリカを抽出する際には、苛性ソーダ、苛性カリ等のアルカリ水溶液を用いる事が特開昭58-93734号公報や特開平3-215535号公報には開示されているが、アルカリ水溶液によりフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜が薄茶色から褐色に着色される等の問題点も残る。また、シリカ抽出や脱色の際の力学的強度の低下が問題となる場合もある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点が解決された、均質な構造をもち、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、機械的特性、及び耐薬品性が優れたフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を達成するために、フッ化ビニリデン系重合体微多孔膜の構造を制御し得る種々の方法を検討し、その結果、重量平均分子量 $1 \times 10^5$ 以上のフッ化ビニリデン系重合体の使用、特定の溶媒と特定の温度でのフッ化ビニリデン系重合体の溶解、特定の冷却方法、必要な場合延伸残留歪みが100%以下の延伸を組合せることにより、本発明に到達した。

【0010】即ち、本発明は、重量平均分子量 $1 \times 10^5$ 以上のフッ化ビニリデン系重合体を含む重合体相と、ハーフドライ法による平均孔径が $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ であって、一方の面から他方の面に連通している空隙部とからなる微多孔膜であって、その内部構造がパーコレーション構造をとる微多孔膜である。本発明において「ハーフドライ法による平均孔径」とは、後述の方法で測定した孔径である。

【0011】また、「パーコレーション構造」とは、重合体相は三次元的に任意の方向に分岐した等方性の網状構造を形成しており、空隙部は、網状構造の重合体相に囲まれて形成され、各空隙部は相互に連通している構造をいう。上記の微多孔膜の中で、少なくとも一方の表面層の構造が内部構造と同一でなく、その内部構造と同一

でない表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径は内部構造と同じまたはそれ以上の微多孔膜、両表面層の構造もパーコレーション構造であり、両表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径は、内部構造と同じまたはそれ以上である微多孔膜、及び少なくとも一方の表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径は、内部構造よりも小さい微多孔膜が好ましい。

【0012】この微多孔膜は、前記のフッ化ビニリデン系重合体：パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒=10:90~60:40の重量比で、パーコレーション構造形成可能な温度 $T_s$ でフッ化ビニリデン系重合体を溶解した後、この溶液を押出装置で押出し、冷却して二相ゲルからなるゲル状成形体を形成した後、下記i)、ii)及びiii)から選ばれたいずれかの処理を行って製造される。

i) 延伸を行うことなしに揮発性液体を用いて溶媒を除去する。

ii) 溶媒を除去する前に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行った後に揮発性液体を用いて溶媒を除去する。

iii) 揮発性液体を用いて溶媒を除去した後に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行う。

【0013】また、この微多孔膜は、前記のフッ化ビニリデン系重合体：パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒とそのフッ化ビニリデン系重合体と相溶する熱可塑性樹脂（以下、相溶性樹脂と言う。）の混合物=10:90~60:40の重量比で、しかもフッ化ビニリデン系重合体と相溶性樹脂の合計が60重量%以下で、フッ化ビニリデン系重合体：相溶性樹脂=40:60~90:10の重量比の条件の下で、パーコレーション構造形成可能な温度 $T_s$ でフッ化ビニリデン系重合体及び相溶性樹脂を溶解した後、この溶液を押出装置で押出し、冷却して二相ゲルからなるゲル状成形体を形成した後、下記iv)、v)及びvi)から選ばれたいずれかの処理を行って製造される。

iv) 延伸を行うことなしに、揮発性液体を用いて溶媒及び相溶性樹脂を除去する。

v) 溶媒及び相溶性樹脂を除去する前に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行った後に揮発性液体を用いて溶媒を除去する。

vi) 揮発性液体を用いて溶媒及び相溶性樹脂を除去した後に延伸残留歪みが100%以下になるように延伸を行う。

【0014】本発明において、「パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒」とは、フッ化ビニリデン系重合体10~60重量%の範囲内の、任意の濃度のフッ化ビニリデン系重合体とその溶媒の溶液、または、任意の濃度のフッ化ビニリデン系重合体とその溶媒と相溶性樹脂の溶液について、横軸に溶解温度 $T_s$ 、縦軸に各溶解温度の溶液から製膜された膜の破断伸度 $T_L$

を $T_s = 100^\circ\text{C}$ を起点に $5^\circ\text{C}$ 間隔でプロットした時に、 $-(T_{Ls} + 5 - T_{Ls}) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$  ( $T_{Ls} + 5$ は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における $T_L$ 、 $T_{Ls}$ は $T_s$ における $T_L$ ) が最大となる溶解温度 $T_s$ に $2.5^\circ\text{C}$ をプラスした温度 ( $T_s + 2.5^\circ\text{C}$ ) を $T_u$ とする。一方、横軸に $T_s$ 、縦軸にその膜の空孔率 $P$ を同様にプロットした時に  $(P_s + 5 - P_s) / \{(T_s + 5^\circ\text{C}) - T_s\}$  ( $P_s + 5$ は $T_s + 5^\circ\text{C}$ における $P$ 、 $P_s$ は $T_s$ における $P$ ) が最大となる溶解温度 $T_s$ に $2.5^\circ\text{C}$ を  
10 プラスした温度 ( $T_s + 2.5^\circ\text{C}$ ) を $T_l$ とする。上記の濃度範囲内の少なくとも一濃度の溶液が $T_l$ 及び $T_u$ の両者を保有し、 $(T_u - T_l) > 0$ の場合、その溶媒はパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒である。

【0015】「パーコレーション構造形成可能な温度」とは、 $T_l \leq T_s \leq T_u$ を満たす溶解温度 $T_s$ をいう。本発明の微多孔膜は、均質な構造を有し、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、機械的特性、及び耐薬品性に優れる。本発明はまた、溶液を冷却して得られる二相ゲルからなるゲル状成形体に関し、こ  
20 れは後述するように溶媒を電解液で置換することにより、例えば、固体電解質電池用電解質保持体として好適に使用される。

【0016】以下に本発明を詳細に説明する。微多孔膜の内部構造は、微多孔膜の任意の断面（多くの場合は垂直断面）を断面に垂直な方向より走査型顕微鏡等により  
30 検鏡する事により観察される構造である。微多孔膜の表面層の構造は、微多孔膜の表面を表面に垂直な方向より走査型電子顕微鏡等により検鏡する事により観察される構造である。

【0017】本発明の微多孔膜は、前記のフッ化ビニリデン系重合体とその溶媒の溶液、または、フッ化ビニリデン系重合体とその溶媒と相溶性樹脂の溶液を、冷却し二相ゲルを形成させることにより製造される。ここで言う二相ゲルとは、フッ化ビニリデン系重合体濃度の高い重合体濃厚相と重合体濃度の低い重合体希薄相から構成される。ここで、重合体濃厚相が重合体のみであり、重合体希薄相が溶媒のみである場合も含まれる。この場合の溶液は、目視では均一な溶液に見えるが、後述するように、溶液中に重合体の微結晶が散在している可能性  
40 がある。この様な二相ゲルができる場合は、均一な一相溶液の温度を、結晶化温度以上の任意の観察温度まで冷却して静置しても、重合体濃厚相と重合体希薄相の液々界面が目視で観察されることはない。代表的な液々界面は、例えば、"THERMODYNAMICS OF POLYMER SOLUTIONS - PHASE EQUILIBRIA AND CRITICAL PHENOMENA-" (K. KAMIDE 著, ELSEVIER, 1990) の図1、2に例示されている様に平面上であるが、重合体濃厚相と重合体希薄相が分離し

た状態が目視で観察される程度の場合もある。前記の二相ゲルができる場合は、溶液が全体的に白濁してゲル化する。ゲル化と液々相分離が拮抗しているという仮説が、液々界面が目視で観察されない理由として考えることができる。

【0018】本発明の微多孔膜のハーフトライ法による平均孔径は、 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であり、この範囲であれば、例えば、液体や気体の濾過のためのフィルターとして好適に使用できる。該平均孔径が $5 \mu\text{m}$ より大きいとピンホールなどの構造欠陥の数が増加し、良好な分離特性を有する微多孔膜は得られない。液体や気体からの不純物の除去の分画特性の観点から言えば、微多孔膜のバブルポイント法による最大孔径と該平均孔径の比は2.0以下であることが好ましい。水処理用のフィルターとして使用される場合の平均孔径は、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。孔径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満では、水処理の場合は、孔径が小さすぎて透過特性が低下してしまう。また、ウイルス除去フィルターとして使用される場合の平均孔径は、 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0019】重合体相の大部分が実質的に球状粒子と見なされる球状粒子網状構造（例えば、図6参照）は、本発明のパーコレーション構造とは異なる。球状粒子網状構造においては、球と球の接点で重合体相が繋がるために、力学物性が低下する。空隙部の大部分が実質的に球状孔又は楕円体状孔と見なされる球状孔網状構造及び楕円体状孔網状構造も、本発明のパーコレーション構造とは異なる。球状孔網状構造又は楕円体状孔網状構造では、球と球又は楕円体と楕円体の接点で孔が繋がるため  
30 に、液体の透過性が低下する。球状孔網状構造又は楕円体状孔網状構造は、球状または楕円体状の細胞が集合した構造に見えることから、細胞状構造と呼ぶ場合もある。

【0020】本発明の、二相ゲルによる三次元的に分岐した等方性の網状構造が、高伸度、高ウイルス除去性能、高透水量、高イオン伝導度や高充電効率などの作用効果に寄与しているのである。本発明の微多孔膜の表面層の構造は、製造条件により、内部構造と同一の場合もあるし異なる場合もあるが、いずれの場合も表面の走査型電子顕微鏡法による平均孔径を内部構造と同じまたはそれ以上になるように工夫することができる。このことにより本発明の内部構造がパーコレーション構造であるフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜は、本発明の目的とする微多孔膜の特性を発揮できている。また、表面の走査型電子顕微鏡法による平均孔径が内部構造以上の場合  
40 は、表面層がプレフィルターとしての効果を持つ様に工夫することもできる。

【0021】表面層の構造が内部構造と異なる場合、あるいは構造が同じであっても、表面層と内部構造の走査型電子顕微鏡法による平均孔径が異なる場合、表面層の

厚みは、少なくとも0.1  $\mu\text{m}$ 以上であり、通常3  $\mu\text{m}$ 以内である。走査型電子顕微鏡法による平均孔径を求める際には、後述する様に画像処理装置を利用する。微多孔膜の少なくとも一方の表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径が、内部構造よりも小さい場合も本発明に含まれる。この場合は、内部構造よりも緻密な表面層が、液体や気体中の不純物が膜内へ侵入する事を防ぐ効果がある。この場合の表面層の厚みも、少なくとも0.1  $\mu\text{m}$ 以上であり、通常3  $\mu\text{m}$ 以内である。また、該緻密な表面層の平均孔径は、通常0.001  $\mu\text{m}$ 以上である。

【0022】これらの特徴を持つ微多孔膜は、均質な構造を有し、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、機械的特性、及び耐薬品性に優れる。液体の透過特性に優れるという事は、平均孔径が同一の膜と比べて液体の透過性に優れるということである。液体の透過性が優れた微多孔膜は、単位膜面積あたりの処理能力が高くなるので、膜モジュールをコンパクトにできる等の利点がある。

【0023】本発明において、フッ化ビニリデン系重合体の重量平均分子量は、 $1 \times 10^5$ 以上であり、該重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 未満では、溶液の粘度が低く、ゲル状多孔体を形成するのに不都合であり、得られた微多孔膜の機械的特性も劣悪なものとなる。上記のフッ化ビニリデン系重合体の重量平均分子量は、好ましくは $3 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ であり、平均分子量の異なる複数のフッ化ビニリデン系重合体の混合物を使用してもよい。

【0024】本発明で使用されるフッ化ビニリデン系重合体の例としては、フッ化ビニリデンホモポリマー及びフッ化ビニリデン共重合体が挙げられ、フッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニリデンと四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレン、およびエチレンから選ばれた1種類以上の共重合体であるものが用いられるが、特にフッ化ビニリデンホモポリマーが好ましい。また、これらの複数のフッ化ビニリデン系重合体の混合物でもよい。フッ化ビニリデン系重合体には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。次に、本発明のフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜の製造方法の一例を説明する。

【0025】本発明において、原料となるフッ化ビニリデン系重合体の溶液は、フッ化ビニリデン系重合体：パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒＝10：90～60：40の重量比で、パーコレーション構造形成可能な温度で、フッ化ビニリデン系重合体を加熱溶解することによって調製する。また、原料となるフッ化ビニリデン系重合体の溶液は、フッ化ビニリデン系重合体：パーコレーション構造をもった微多孔膜を形

成可能な溶媒と相溶性樹脂の混合物（以下、溶媒／相溶性樹脂混合物と言う。）＝10：90～60：40の重量比で、しかもフッ化ビニリデン系重合体と相溶性樹脂の合計が60重量%以下で、フッ化ビニリデン系重合体：相溶性樹脂＝40：60～90：10の重量比の条件を満たす組成で、フッ化ビニリデン系重合体及び相溶性樹脂を加熱溶解することによって調製することもできる。

【0026】図1にフッ化ビニリデンホモポリマー（重量平均分子量は $3.62 \times 10^5$ ）のフタル酸ジエチル（DEP）溶液の結晶化温度 $T_c$ と溶解温度 $T_s$ の関係を示す。フッ化ビニリデン系重合体の重量分率は30wt%（◇）、35wt%（○）、40wt%（△）である。いずれの重量分率においても、溶解温度 $T_s$ の増加に伴い結晶化温度 $T_c$ が減少し、溶解温度 $T_s$ が178℃付近以上では結晶化温度 $T_c$ はほぼ一定となる。この場合、 $T_s < 178^\circ\text{C}$ では、溶液中に重合体の微結晶が散在している可能性がある。また、 $T_s < 178^\circ\text{C}$ の範囲で $T_s$ が低い程、単位体積中の微結晶の数が増えると考えられることもできる。

【0027】図2は、フッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒の溶液の結晶化温度 $T_c$ と溶解温度 $T_s$ の関係を模式的に描いた図である。図2には、パーコレーション構造形成可能な温度範囲も書き加えた。パーコレーション構造形成可能な温度の範囲内で、溶解温度が低い程、パーコレーション構造は緻密になる。パーコレーション構造形成可能な温度未満の温度で溶解した溶液からは無孔化した成形体しか得られず、空孔率が著しく低下する。更に溶解温度を下げると、均一溶液が得られなくなる。パーコレーション構造形成可能な温度を超える温度で溶解した溶液からは、内部構造が粗大化した成形体しか得られず、力学的強度及び伸度が著しく低下する。

【0028】図3にこの現象の一例を示す。図3 a)、b)、c)にそれぞれ製膜時の溶解温度 $T_s$ が異なるフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜の空孔率、破断強度、破断伸度とその溶解温度 $T_s$ の関係を示す。 $T_s = 135, 140, 145, 150, 155$ 及び $160^\circ\text{C}$ の微多孔膜は、それぞれ比較例7、実施例9、実施例7、実施例8、比較例8及び比較例9に記載される方法によって調整された。図3 a)より $135^\circ\text{C}$ 以下では空孔率が著しく低下する。また、図3 b)及びc)より、 $155^\circ\text{C}$ 以上では破断強度及び破断伸度が著しく低下する。定義により、この場合は、 $T_l = 137.5^\circ\text{C}$ 及び $T_u = 152.5^\circ\text{C}$ であり、 $(T_u - T_l) > 0$ となることから、DEPは(B)のパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒である。また、 $137.5^\circ\text{C} \leq T_s \leq 152.5^\circ\text{C}$ がパーコレーション構造形成可能な温度域である。

【0029】図4に示す、溶解温度が結晶化温度と曇り

点曲線に及ぼす影響を示す模式図を用いてこの現象を定性的に説明する。ここで曇り点曲線とは、曇り点温度を高分子の濃度に対してプロットした曲線である。曇り点温度が結晶化温度以上の場合には、溶液温度が曇り点温度を越せば、溶液は1相で均一に溶解した状態であり、逆に溶液温度が曇り点温度以下で結晶化温度以上の範囲にあれば、溶液は高分子濃度の高い高分子濃厚相と高分子濃度の低い高分子希薄相の2相に液々相分離する。溶液が結晶化温度以下に冷却されれば、高分子の結晶化が起り、溶液は固化する。

【0030】図4の縦軸は温度、横軸はフッ化ビニリデン系重合体の濃度（例えば、重量分率）、二点鎖線は曇り点曲線である。ただし、この場合の曇り点曲線は結晶化曲線、即ち、固化曲線よりも低温側にあり、実際には観察されない。熱力学的な類推に基づき、この二点鎖線の位置に曇り点曲線が存在すると仮定した。ここで、液々相分離する系と同様に、曇り点曲線の低温側の領域を二相分離領域と考えることができる。図4において、△は $T_s > T_u$ の高温溶解、○は $T_l \leq T_s \leq T_u$ を満たすパーコレーション構造形成可能な溶解温度 $T_s$ における溶解（図4には「中間」と記述）、◇は $T_s < T_l$ の低温溶解を示している。一点鎖線、破線及び実線は、それぞれ高温溶解、パーコレーション構造形成可能な溶解温度における溶解及び低温溶解の場合の結晶化曲線である。

【0031】既に述べた様に、 $T_l$ より低温溶解（◇）の場合は、無孔化し、空孔率の著しい低下が観察される。この場合は、図4から解るように、曇り点曲線が結晶化曲線よりも十分低温側にあり、二相分離よりも結晶化による均一なゲル化が支配的となって無孔化すると考えられる。また、 $T_u$ より高温溶解（△）の場合は、結晶化温度 $T_c$ が低くなり、構造が粗大化し、機械的特性の著しい低下が観察される。この場合は、図4に示したように、曇り点曲線が一部分結晶化曲線よりも高温側にあり、二相分離の影響が強くなるため、構造が粗大化すると考えられる。その中間の温度領域（○）では、（A）のパーコレーション構造が形成される。その理由として、例えば、ゲル化と液々相分離が拮抗しているというメカニズムが考えられる。

【0032】パーコレーション構造形成可能な温度の範囲はフッ化ビニリデン系重合体と溶媒の組合せによって違う。また同一のフッ化ビニリデン系重合体と同一の溶媒であっても、それらの重量分率によって違ってくる。また、同じフッ化ビニリデン系重合体と溶媒の組合せで同一重量分率であっても、プレス製膜の様な比較的静的に微多孔膜を形成させる場合と、押出機などからの押出製膜の様な動的に微多孔膜を形成する場合では、動的に形成させる場合の方がパーコレーション構造形成可能な温度の範囲が低温側にシフトする傾向がある。即ち、パーコレーション構造形成可能な温度の範囲は、製膜方法

によっても違ってくる。また、プレス製膜の際には、フッ化ビニリデン系重合体と溶媒を加熱混合した後、室温まで冷却したサンプルを熱プレス機を用いて、一定の溶解温度で再度溶解して平膜状等に成形する。この場合、熱プレス機で再度溶解する溶解温度が、パーコレーション構造形成するかどうかを支配する。言い換えれば、溶液は熱履歴を記憶せず、一番最後の溶解温度が膜の構造を支配する。

【0033】図3に示したように、高い強度及び伸度を保ちながら、高空孔率を保つ事ができる点からも、パーコレーション構造を形成する意義が確認できる。さらに、上述の溶媒は、溶融成形温度にて液体状態を保ち、かつ不活性であることが要求される。パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸トリデシル等のフタル酸エステル、メチルベンゾエート、エチルベンゾエート等の安息香酸エステル、セバシン酸オクチル等のセバシン酸エステル、アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル、トリメリット酸トリオクチル等のトリメリット酸エステル、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル、アセトフェノン等のケトンなどの単一溶媒あるいはこれら二種以上の混合溶媒が例示される。上記の溶媒中、アルキル基は各種異性体を含んでもよい。上記の単一溶媒または混合溶媒にアセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の良溶媒あるいは水等の非溶媒を混合し、パーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒になる程度に溶解性を調節した混合溶媒も本発明に使用しうる。

【0034】相溶性樹脂としては、メタクリル酸エステル樹脂やアクリル酸エステル樹脂やポリ（1、4-ブチレンアジベート）やポリ酢酸ビニルやポリビニルピロリドンなどを例示することができる。これらの中でメタクリル酸メチル樹脂やその共重合体が好ましく用いられる。メタクリル酸メチル樹脂の共重合体としては、アクリル酸メチルやスチレンや $\alpha$ -メチルスチレンやメタクリル酸や無水マレイン酸などのモノマーとの共重合体等を挙げることができる。

【0035】加熱溶解は、上述したようにフッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒とからなる混合物、または、フッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒と相溶性樹脂とからなる混合物を、パーコレーション構造形成可能な温度で攪拌しながら行う。その温度は使用するフッ化ビニリデン系重合体及び溶媒及び相溶性樹脂の種類によって $T_l + 2^\circ\text{C} \sim T_u - 2^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは $T_l + 2^\circ\text{C} \sim T_u - 2^\circ\text{C}$ の範囲で設定すればよい。



【0036】上述の混合物中におけるフッ化ビニリデン系重合体の濃度は、溶媒の溶解性によって溶解可能な濃度は変化するが、10～60重量%、好ましくは10～40重量%、より好ましくは10～30重量%である。濃度が10重量%未満では、溶液の粘度が低いために成形性が悪く、成形体の力学強度も弱い。一方、濃度が60重量%を越えると、均一な溶液の調製が困難になるほか、パーコレーション構造が得られにくくなる。

【0037】また、加熱溶解に際し、フッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒と相溶性樹脂からなる混合物を選択する場合は、更にフッ化ビニリデン系重合体とそれと相溶性樹脂の合計が60重量%以下で、フッ化ビニリデン系重合体：相溶性樹脂＝40：60～90：10の重量比の条件が必要である。フッ化ビニリデン系重合体とそれと相溶性樹脂の合計濃度が60重量%を越えると、均一な溶液の調製が困難になるほか、パーコレーション構造が得られにくくなる。また、フッ化ビニリデン系重合体と相溶性樹脂の合計量に対する相溶性樹脂の割合が60重量%を越えると、フッ化ビニリデン系重合体の結晶性の低下が著しく、成形体の力学強度が弱くなる。逆に、フッ化ビニリデン系重合体と相溶性樹脂の合計量に対する相溶性樹脂の割合が10重量%未満では、相溶性樹脂を添加する効果が期待できなくなる。

【0038】加熱溶解に際し、フッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒と相溶性樹脂とからなる混合物を選択する場合は、v)又はvi)に述べるような延伸によって成形体を製造すると透水性能の向上が著しい。相溶性樹脂により、フッ化ビニリデン系重合体の結晶性が適度に抑制され、構造欠陥が生じ易くなり、延伸の破壊によって貫通孔確率が向上しているものと考えられる。

【0039】次に、上述の混合物の加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、適宜選べば良いが、必要に応じて中空のダイスやTダイや2重円筒のインフレーションダイス等を用いることができる。押出成形温度は、溶媒の種類によって $T_l$ ℃～ $T_u$ ℃の範囲内で適宜設定する。ダイスから押し出された溶液は、冷却されて二相ゲルからなるゲル状成形体となる。冷却法としては、空気による冷却、ロールによる冷却または液体状の冷却媒体に直接接触させる方法等を用いることができる。Tダイ等で押出し、平面上の膜を得る場合には、空気による冷却法やロールによる冷却法が多く用いられる。この場合は、微多孔膜の表面層の構造も内部構造と同じパーコレーション構造であり、通常は走査型電子顕微鏡法による平均孔径が内部構造と同じまたはそれ以上のフッ化ビニリデン系重合体微多孔膜が得られる。

【0040】また、中空のダイスから押出し中空状の膜を得る場合には、中空の断面形状及びそれらのサイズを安定させる目的で、液体状の冷却媒体に直接接触させる

方法が有利である。空気冷却やロール冷却では、フッ化ビニリデン系重合体と溶媒の混合溶液の粘性が低いために、多くの場合中空系の断面形状がつぶれてしまう。また、中空のダイス以外のダイス、例えばTダイなどを用いる場合にも液体状の冷却媒体に直接接触させることができる。液体状の冷却媒体に直接接触させる場合には、パーコレーション構造をもった微多孔膜を形成可能な溶媒を、冷却媒体として使用することが好ましい。この場合は冷却媒体に接触する部分の表面層の構造は、内部構造と異なってくる。冷却温度は $T_m - 50$ ℃以下が好ましい。ここで $T_m$ は、フッ化ビニリデン系重合体と溶媒の混合物中におけるフッ化ビニリデン系重合体の融点である。融点 $T_m$ はフッ化ビニリデン系重合体の濃度が下がる程、低温側へ移動する（融点降下現象）。フッ化ビニリデン系重合体と親和性の低い冷却媒体を使用すると、フッ化ビニリデン系重合体微多孔膜の表面層の構造がスキン状構造になったり、粒子状物集合構造になったりして、表面の開孔性が低くなる場合がある。

【0041】パーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒である冷却媒体として、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソデシル等のフタル酸エステル、メチルベンゾエート、エチルベンゾエート等の安息香酸エステル、セバシン酸オクチル等のセバシン酸エステル、アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル、トリメリット酸トリオクチル等のトリメリット酸エステル、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル、アセトフェノン等のケトンなどの単一冷却媒体あるいは、これら二種以上の混合冷却媒体が例示される。上記の冷却媒体中、アルキル基は各種異性体を含んでも良い。また、上記の単一冷却媒体または混合冷却媒体にアセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の良溶媒をあるいは水等の非溶媒を混合し、パーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒となる程度に溶解性を調節した混合溶媒も冷却媒体として本発明に使用しうる。

【0042】得られたゲル状成形体は、溶媒と相溶性のある揮発性液体で洗浄し溶媒を除去する。洗浄用の揮発性液体としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等を用いることができる。上述の揮発性液体は、使用した溶媒の種類によって適宜選択し、単独あるいは混合して用いられる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、あるいはこれらの組合せによる方法等によって行うことができる。フッ化ビニリデン系重合体とパーコレーション構造をもった微多孔膜形成可能な溶媒と相

溶性樹脂からなる混合物を選択した場合は、溶媒と相溶性樹脂を同時に洗浄して除去できる揮発性液体を使用する事が望ましい。

【0043】その後、微多孔膜を乾燥させる。微多孔膜の乾燥方法には、加熱乾燥、熱風による乾燥、加熱ロールに接触させる等の方法が挙げられる。微多孔膜の表面開孔性を向上させる、即ち、表面層の走査型電子顕微鏡法による平均孔径を向上させたり、貫通孔確率を向上させたり、破断強度を向上させたりする目的で、ゲル状成形体、微多孔膜またはその両者に対して、上記の微多孔膜の構造的特徴を逸脱しない範囲の延伸倍率で延伸残留歪みが0~100%、好ましくは10~100%の延伸を行なうことができる。ゲル状成形体または微多孔膜の延伸は、通常のテンター法、ロール法、圧延法等、もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。延伸は一軸延伸または二軸延伸のどちらでもよい。また二軸延伸の場合、縦横同時延伸または逐次延伸のどちらでもよい。また、ここで言う延伸残留歪みとは、一軸延伸の場合、延伸前の試料長（初期長）に対する、延伸によって増加した試料長の割合である。また、二軸延伸の場合は、延伸前の膜面積（初期面積）に対する、延伸によって増加した膜面積の割合である。延伸残留歪みを100%以下にするためには、条件によっても異なるが、一軸延伸の場合は延伸倍率3倍以下、二軸延伸の場合は面倍率で4倍以下である。ゲル状成形体または微多孔膜の延伸温度は、50℃以下、好ましくは25℃以下である。延伸温度が50℃を越える場合は、延伸の効果が十分ではない。

【0044】ゲル状成形体を延伸した場合は、次に、前述の方法で溶媒を除去し、微多孔膜を乾燥させる。得られた微多孔膜に対して、寸法の安定性などの目的で熱処理を施すことができる。熱処理温度は50℃以上、フッ化ビニリデン樹脂の融点温度-20℃以下の任意の温度に設定できる。得られた微多孔膜は、必要に応じて、アルカリ処理、プラズマ照射、電子線照射、γ線照射、コロナ処理、界面活性剤含浸、表面グラフト、コーティング等で親水化処理することができる。また、必要に応じてゲル状成形体または微多孔膜に対して、電子線照射やγ線照射等により架橋することもできる。

【0045】以上のようにして製造した微多孔膜は、好ましくは、空孔率が30%以上、破断強度が50Kgf/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは70~500Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度が150%以上、より好ましくは200~800%、バブルポイントが1~20Kgf/cm<sup>2</sup>、透水量が200~10000リットル/m<sup>2</sup>・hr・atmである。本発明の微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に20~1000μm、好ましくは60~800μmである。

【0046】本発明の微多孔膜及びこの微多孔膜の製造過程において得られる二相ゲルからなるゲル状成形体

は、微多孔膜の場合は電解質溶液を導入することにより、ゲル状成形体の場合は溶媒と電解質溶液を置換する事により得られる、固体電解質電池用電解質保持体の前駆体として使用できる。本発明において使用される測定項目及び測定法は、以下の通りである。

(1) 分子量及び分子量分布：GPCによりポリスチレン換算重量平均分子量Mwを測定する。GPC測定装置：東洋ソーダ製、カラム：GMHXL、溶媒：DMF、カラム温度：40℃。

10 (2) 微多孔膜の表面層の構造と内部構造の観察：走査型電子顕微鏡（SEM）日立S-800Aを用いて微多孔膜の表面層の構造と内部構造を観察する。ここで内部構造とは、微多孔膜を凍結切断した断面の構造をいう。

(3) 走査型電子顕微鏡法による平均孔径（μm）：微多孔膜の表面又は断面の走査型電子顕微鏡写真上に、画像処理装置（IP-1000PC、旭化成工業（株）製）にて50本の平行な直線を描き、直線が空隙部を通過する線分の長さの平均を平均孔径とする。任意の直線が少なくとも10個の空隙部を横切る様に、倍率及び領域の広さを選んだ。本発明では特に断らない限り、倍率6000倍の電子顕微鏡写真の縦16μm×横16μmの領域を利用する。

(4) 微多孔膜の厚さ（μm）：SEMによって観察した微多孔膜の任意に選んだ断面の厚み5点以上の平均値を微多孔膜の厚みとする。

(5) 平均孔径（μm）（ハーフドライ法）：ASTM F316-86に準拠してエタノールを用いて測定する。

30 (6) 最大孔径（μm）（バブルポイント法）：ASTM F316-86及びE128-61に準拠して、エタノールを用いて測定する。

(7) 空孔率（%）：空孔率=（空孔容積/微多孔膜容積）×100。

【0047】(8) 破断強度（Kgf/cm<sup>2</sup>）、破断伸度（%）：中空糸状または幅10mmの短冊状試験片について、ASTM D882に準拠して測定する。

(9) 透水量（リットル/m<sup>2</sup>・hr・atm）：25℃において、差圧1Kgf/cm<sup>2</sup>にて、純水を用いて測定する。

40 (10) 延伸残留歪み（%）：

延伸残留歪み=（（延伸後の試料長-初期長）/初期長）×100。

(11) 融点Tm（℃）：フッ化ビニリデン系重合体と溶媒の混合物を密封式DSC容器に封入し、セイコー電子製DSC-200を用いて測定した融解ピーク温度を融点とする（昇温速度5℃/min）。

(12) 結晶化温度Tc（℃）：フッ化ビニリデン系重合体と溶媒の混合物を密封式DSC容器に封入し、セイコー電子製DSC200を用いて、昇温速度5℃/minで溶解温度Tsまで昇温し、20分間保持した後に、

降温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温する過程で観察される結晶化ピーク温度を結晶化温度とする。

〔13〕イオン伝導度( $\text{mS}/\text{cm}$ )：シート状電解質保持体を金属電極(ステンレスシート)で挟み込み、ことで電気化学セルを構成し、電極間に交流を印加して抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を採用して、EG&G社製、389型インピーダンスメーターを用いてインピーダンスを測定する。イオン伝導度は、コールコールプロットの実数インピーダンス切片から計算する。

〔0048〕

〔発明の実施の形態〕以下に本発明を実施例により具体的に説明する。

〔0049〕

〔実施例1〕重量平均分子量( $M_w$ )が $3.62 \times 10^5$ のフッ化ビニリデンホモポリマー40重量部と、フタル酸ジエチル(DEP)60重量部を2軸混練機で $160^{\circ}\text{C}$ で加熱混合した後、室温まで冷却したサンプルを熱プレス機を用いて $155^{\circ}\text{C}$ で再度溶解して $100\mu\text{m}$ の平膜状に成形した後、 $20^{\circ}\text{C}$ のプレス機で冷却してシート状ゲル状成形体を得た。成形されたゲル状成形体を塩化メチレン中に1時間浸漬する事によってDEPを抽出し、室温で乾燥して微多孔膜を得た。この膜の平均孔径は $0.1\mu\text{m}$ であり、内部構造は図5b)に示す様にバーコレーション構造であった。この膜に対して $20^{\circ}\text{C}$ で延伸倍率150%の一軸延伸を施した後、 $20^{\circ}\text{C}$ で緩和させた。この際の延伸残留歪みは20%であった。この延伸膜の内部構造はバーコレーション構造であった。

〔0050〕

〔実施例2〕熱プレス機で $160^{\circ}\text{C}$ で成形した以外は、実施例1に従った。この膜の平均孔径は $0.15\mu\text{m}$ であり、内部構造は、図5c)に示す様にバーコレーション構造であった。また、延伸膜の延伸残留歪みは30%であり、内部構造はバーコレーション構造であった。

〔0051〕

〔比較例1〕熱プレス機で $150^{\circ}\text{C}$ で成形した以外は、実施例1に従った。この膜の内部構造は、図5a)に示す様に無孔化していた。

〔0052〕

〔実施例3〕DEP60重量部の代わりにアセトフェン70重量部を用いて、 $140^{\circ}\text{C}$ で混練し、熱プレス機で $140^{\circ}\text{C}$ で成形した以外は実施例1に従った。この膜の平均孔径は $0.15\mu\text{m}$ であり、内部構造はバーコレーション構造であった。

〔0053〕

〔実施例4〕DEP60重量部の代わりにフタル酸ジブチル(DBP)70重量部を用いて、 $165^{\circ}\text{C}$ で混練し、熱プレス機で $165^{\circ}\text{C}$ で成形した以外は実施例1に従った。この膜の平均孔径は $0.15\mu\text{m}$ であり、内部構造はバーコレーション構造であった。

〔0054〕

〔比較例2〕DEP60重量部の代わりに $\gamma$ -ブチラクトン( $\gamma$ -BL)55重量部を用いて、 $120^{\circ}\text{C}$ で混練し、熱プレス機で $120^{\circ}\text{C}$ で成形した以外は実施例1に従った。この膜の内部構造は図6a)に示す様に球状粒子が連結した構造であった。

〔0055〕

〔比較例3〕 $\gamma$ -BLの代わりにエチレンカーボネート(EC)を用いて $150^{\circ}\text{C}$ で混練し、熱プレス機で $150^{\circ}\text{C}$ で成形した以外は比較例2に従った。この膜の内部構造は図6b)に示すように球状粒子が連結した構造であった。

〔0056〕

〔比較例4〕ECの代わりにプロピレンカーボネート(PC)を用いた以外は比較例3に従った。この膜の内部構造は図6c)に示すように球状粒子が連結した構造であった。

〔0057〕

〔実施例5〕DEPを70重量部とした以外は実施例1に従って得られたゲル状成形体を、 $160^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で再度溶解し、 $20^{\circ}\text{C}$ の空気により冷却し、引き続き塩化メチレン中に1時間浸漬する事によってDEPを抽出し、室温で乾燥して微多孔膜を得た。この膜の平均孔径は $0.1\mu\text{m}$ であり、表面は図7a)に示すように多孔質であった。内部構造はバーコレーション構造であった。

〔0058〕

〔実施例6〕 $20^{\circ}\text{C}$ の冷却媒体中で冷却した以外は、実施例5に従った。冷却媒体としては、フタル酸ジメチル(DMP)、DEP、DBP、フタル酸ジエチルヘキシル(DOP)、フタル酸ジイソデシル(DIDP)、水、エチレングリコール(EG)をそれぞれ用いた。冷却媒体をDMP、DEP、DBP、DOP、DIDP、水、EGにした時の膜の表面は図7b)、c)、d)、e)、g)、h)にそれぞれ示すように多孔質であり、図7b)、c)、d)、e)の膜の平均孔径は $0.1\mu\text{m}$ 近傍であり、図7g)、h)の膜の平均孔径は $0.04\mu\text{m}$ 近傍であった。いずれの膜も内部構造はバーコレーション構造であった。

〔0059〕

〔比較例5〕 $20^{\circ}\text{C}$ の冷却媒体中で冷却した以外は、実施例5に従った。冷却媒体としては、フタル酸トリデシル(DTDP)、デカリンをそれぞれ用いた。冷却媒体をDTDP、デカリンとした時の膜の表面は図7f)、i)にそれぞれ示す様に無孔化していた。内部構造はバーコレーション構造であった。

〔0060〕

〔実施例7〕 $M_w$ が $3.62 \times 10^5$ のPVdF46.6重量部と、DEP53.4重量部の混合物を $35\text{mm}\phi$ の2軸押出機で $145^{\circ}\text{C}$ で加熱混練し、内径 $0.9\text{mm}$

mmφ、外径1.7mmφの中空のダイスから押し出し、中空糸状に成形した。この際、中空糸の径を安定させるために、糸の内部に10ミリリットル/minの空気を流し、押し出した中空糸をDOPからなる冷却媒体浴に浸漬する事により、冷却してゲル状成形体を得た。成形された中空糸状ゲルを塩化メチレン中に1時間浸漬してDEPを抽出し、室温で乾燥して中空糸膜を得た。得られた中空糸膜は、内径0.84mm、外径1.59mm、空孔率54.6%、平均孔径0.14μm、最大孔径0.21μmでその比は1.50であった。この中空糸膜の透水量は300リットル/m<sup>2</sup>・hr・atmで、破断強度は139Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度は353%であった。また、この膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

【0061】

【実施例8】150℃で加熱混練した以外は実施例7に従った。得られた中空糸膜は、内径0.88mm、外径1.62mm、空孔率54.3%、平均孔径0.15μm、最大孔径0.26μmでその比は1.73であった。この中空糸膜の透水量は350リットル/m<sup>2</sup>・hr・atmで、破断強度は122Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度は290%であった。また、この膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

【0062】

【実施例9】140℃で加熱混練した以外は実施例7に従った。得られた中空糸膜は、内径0.86mm、外径1.61mm、空孔率54.0%、平均孔径0.12μm、最大孔径0.17μmでその比は1.42であった。この中空糸膜の透水量は250リットル/m<sup>2</sup>・hr・atmで、破断強度は156Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度は400%であった。また、この膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

【0063】

【比較例7】130℃で加熱混練した以外は実施例7に従った。得られた中空糸膜は、内径0.85mm、外径1.60mm、空孔率42.0%と低く、全体的に収縮していた。また、空隙部は微細化し、ほとんどが独立孔となった内部構造をしており、透水量は零であった。この中空糸膜の破断強度は150Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度は380%であった。

【0064】

【比較例8】155℃で加熱混練した以外は実施例7に従った。得られた中空糸膜は、内径0.81mm、外径1.58mm、空孔率52.9%、平均孔径0.18μm、最大孔径0.53μmでその比は2.94であった。この中空糸膜の透水量は500リットル/m<sup>2</sup>・hr・atmで、破断強度は90Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度は90%であった。この膜の内部構造は粗大化していた。

【0065】

【比較例9】160℃で加熱混練した以外は実施例7に従った。得られた中空糸膜は、内径0.82mm、外径1.58mm、空孔率53.5%、平均孔径0.20μm、最大孔径0.79μmでその比は3.95であった。この中空糸膜の透水量は810リットル/m<sup>2</sup>・hr・atmで、破断強度は82Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度は75%であった。またこの膜の内部構造は粗大化していた。

【0066】

【実施例10】Mwが5.46×10<sup>5</sup>のPVdF30重量部と、DEP70重量部の混合物を145℃で加熱混練した以外は実施例7に従った。得られた中空糸膜は、内径0.85mm、外径1.60mm、空孔率69.1%、平均孔径0.18μm、最大孔径0.23μmでその比は1.27であった。この中空糸膜の透水量は2900リットル/m<sup>2</sup>・hr・atmで、破断強度は93Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度は433%であった。またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

【0067】

【実施例11】150℃で加熱混練した以外は実施例10に従った。得られた中空糸膜は、内径0.85mm、外径1.58mm、空孔率68.8%、平均孔径0.44μm、最大孔径0.67μmでその比は1.52であった。この中空糸膜の透水量は8200リットル/m<sup>2</sup>・hr・atmで、破断強度は88Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度は425%であった。またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

【0068】

【実施例12】DEPの代わりにDMPを用いた以外は実施例9に従った。得られた中空糸膜は、内径0.85mm、外径1.53mm、空孔率67.0%、平均孔径0.34μm、最大孔径0.49μmでその比は1.43であった。この中空糸膜の透水量は4300リットル/m<sup>2</sup>・hr・atm、破断強度は95Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度は292%であった。またこの膜の内部構造はパーコレーション構造であった。

【0069】

【実施例13】DMPを60重量部とし、熱プレス機で150℃で成形した以外は実施例1に従って、膜厚約100μmのシート状ゲル状成形体を得た。成形されたゲル状成形体をエーテル中に数時間浸漬する事によってDMPを抽出し、室温で乾燥して微多孔膜を得た。この膜の平均孔径は0.12μm、空孔率は56%、膜厚は87μm、破断強度は120Kgf/cm<sup>2</sup>、破断伸度300%であり、内部構造はパーコレーション構造であった。上記微多孔膜を、LiBF<sub>4</sub>のEC/PC=1/1の組成の1mol/リットル溶液に室温で浸漬することにより、膜厚100μmのシート状電解質保持体を作製した。

【0070】上記シート状電解質保持体のインピーダンス測定を実施した結果、室温におけるイオン伝導度は $0.8\text{ mS/cm}$ であった。

【0071】

【実施例14】DMPを70重量部とした以外は実施例13に従って微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の平均孔径は $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率は63%、膜厚は $62\text{ }\mu\text{m}$ 、破断強度は $100\text{ Kg f/cm}^2$ 、破断伸度270%であり、内部構造はバーコレーション構造であった。実施例13と同様の方法で膜厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ のシート状電解質保持体を作製した。このシート状電解質保持体の室温におけるイオン伝導度は $1.1\text{ mS/cm}$ であった。

【0072】

【比較例10】DMPをECとした以外は実施例13に従って微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の空孔率は43%、膜厚は $76\text{ }\mu\text{m}$ であり、内部構造は球状粒子が連結した構造であった。実施例13と同様の方法で膜厚 $70\text{ }\mu\text{m}$ のシート状電解質保持体を作製した。このシート状電解質保持体の室温におけるイオン伝導度は $0.3\text{ mS/cm}$ であった。

【0073】

【実施例14】Mwが $1.18 \times 10^6$ のPVdF25重量部と、DMP75重量部の混合物を $135^\circ\text{C}$ で加熱混練し、内径 $0.9\text{ mm}\phi$ 、外径 $1.45\text{ mm}\phi$ の中空のダイスから押出し、DOPからなる冷却媒体浴の浴温を $20^\circ\text{C}$ に制御し、DMPの抽出にメチルエチルケトンを用いた以外は実施例7に従った。得られた中空糸膜は、内径 $0.75\text{ mm}\phi$ 、外径 $1.25\text{ mm}\phi$ 、空孔率69.8%、平均孔径 $0.17\text{ }\mu\text{m}$ 、最大孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ でその比は1.22であった。この中空糸膜の透水量は $2200\text{ リットル/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ で、破断強度は $115\text{ Kg f/cm}^2$ 、破断伸度は371%であった。またこの膜の内部構造はバーコレーション構造であった。

【0074】

【実施例15】実施例14で得られた中空糸膜に、延伸伸度50%の延伸を施した。延伸残留歪みは28%、内径 $0.72\text{ mm}\phi$ 、外径 $1.22\text{ mm}\phi$ 、空孔率73.0%、平均孔径 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 、最大孔径 $0.24\text{ }\mu\text{m}$ でその比は1.33であった。この中空糸膜の透水量は $2800\text{ リットル/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ で、破断強度は $107\text{ Kg f/cm}^2$ 、破断伸度は321%であった。またこの膜の内部構造はバーコレーション構造であった。

【0075】

【実施例16】Mwが $5.46 \times 10^5$ のPVdF24重量部と、アクリル樹脂(PMMA、デルベット80N、旭化成工業(株)製)8重量部とDEP68重量部の混合物を $145^\circ\text{C}$ で加熱混練し、DBPからなる冷却媒体浴を用いた以外は実施例7に従った。得られた乾燥膜に、延伸伸度50%の延伸を施した。そうして得られ

た中空糸膜は、延伸残量歪み29%、内径 $0.85\text{ mm}\phi$ 、外径 $1.60\text{ mm}\phi$ 、空孔率69.1%、平均孔径 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 、最大孔径 $0.23\text{ }\mu\text{m}$ でその比は1.27であった。この中空糸膜の透水量は $3500\text{ リットル/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ で、破断強度は $93\text{ Kg f/cm}^2$ 、破断伸度は433%であった。またこの膜の内部構造はバーコレーション構造であった。

【0076】

【実施例17】Mwが $1.18 \times 10^6$ のPVdF25重量部と、アクリル樹脂(PMMA、デルベット80N、旭化成工業(株)製)5重量部とDMP70重量部の混合物を $137.5^\circ\text{C}$ で加熱混練し、DBPからなる冷却媒体浴の浴温を $20^\circ\text{C}$ に制御した以外は実施例14に従った。得られた中空糸膜は、内径 $0.69\text{ mm}\phi$ 、外径 $1.25\text{ mm}\phi$ 、空孔率69.3%、平均孔径 $0.13\text{ }\mu\text{m}$ 、最大孔径 $0.16\text{ }\mu\text{m}$ でその比は1.23であった。この中空糸膜の透水量は $1900\text{ リットル/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ で、破断強度は $102\text{ Kg f/cm}^2$ 、破断伸度は439%であった。またこの膜の内部構造はバーコレーション構造であった。

【0077】

【実施例18】実施例17で得られた中空糸膜に、延伸伸度50%の延伸を施した。延伸残留歪みは26%、内径 $0.68\text{ mm}\phi$ 、外径 $1.23\text{ mm}\phi$ 、空孔率72.0%、平均孔径 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 、最大孔径 $0.24\text{ }\mu\text{m}$ でその比は1.33であった。この中空糸膜の透水量は $2900\text{ リットル/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ で、破断強度は $99\text{ Kg f/cm}^2$ 、破断伸度は376%であった。またこの膜の内部構造はバーコレーション構造であった。

【0078】

【発明の効果】本発明の微多孔膜は、均質な構造をもち、流体の透過特性、流体から微粒子を分離する際の分離特性、機械的特性、及び耐薬品性が優れ、ウイルス除去フィルターを含む各種フィルター、精密濾過膜、限外濾過膜、電池用セパレータ、電解質コンデンサー用隔膜、固体電解質電池用電解質保持体等の用途に好適に使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】フッ化ビニリデンホモポリマー(重量平均分子量 $3.62 \times 10^5$ )のDEP溶液の結晶化温度 $T_c$ と溶解温度 $T_s$ の関係を示す図。

【図2】フッ化ビニリデン系重合体/溶媒系の溶液の結晶化温度 $T_c$ と溶解温度 $T_s$ の関係とバーコレーション構造形成可能な温度の範囲の関係を示す図。

【図3】中空糸状微多孔膜の、a)空孔率(%）、b)破断強度( $\text{Kg f/cm}^2$ )及びc)破断伸度(%)と溶解温度 $T_s$ の関係を示す図。

【図4】溶解温度によって位置を変えた結晶化曲線と曇り点曲線の関係を示す図。

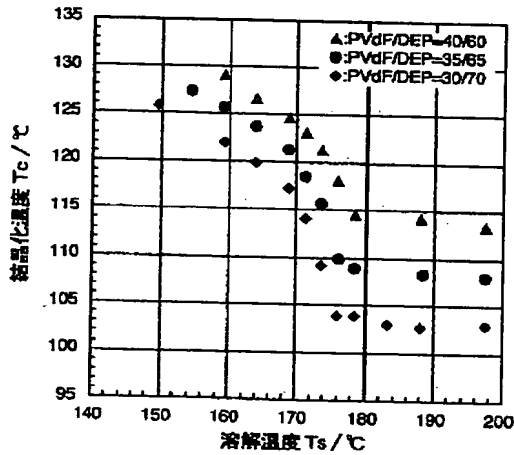
【図5】a)、b)、c)は、各溶解温度 $T_s$ における

微多孔膜断面の走査型電子顕微鏡写真。

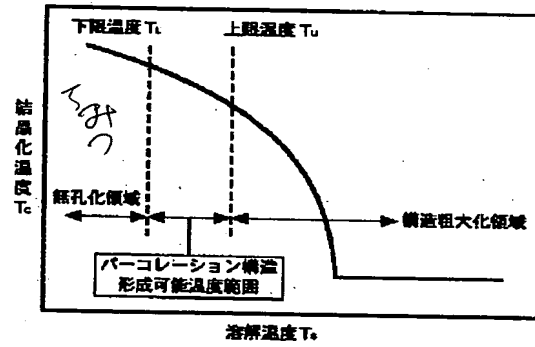
【図6】a)、b)、c)は、種々の球状粒子網状構造をもった微多孔膜断面の走査型電子顕微鏡写真。

\*

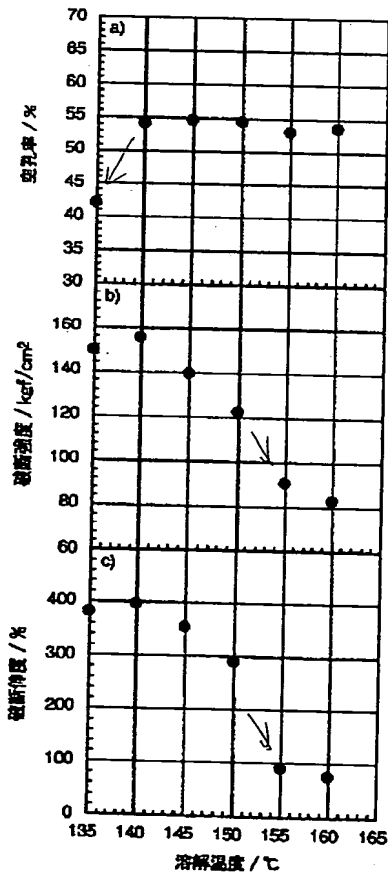
【図1】



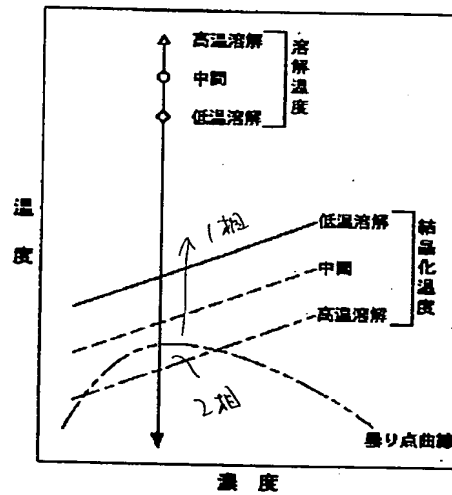
【図2】



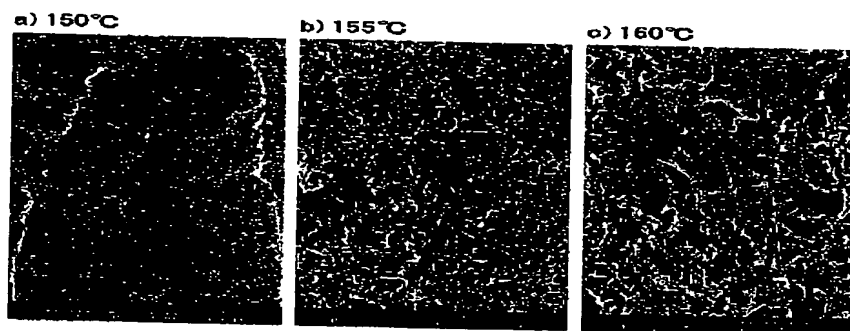
【図3】



【図4】



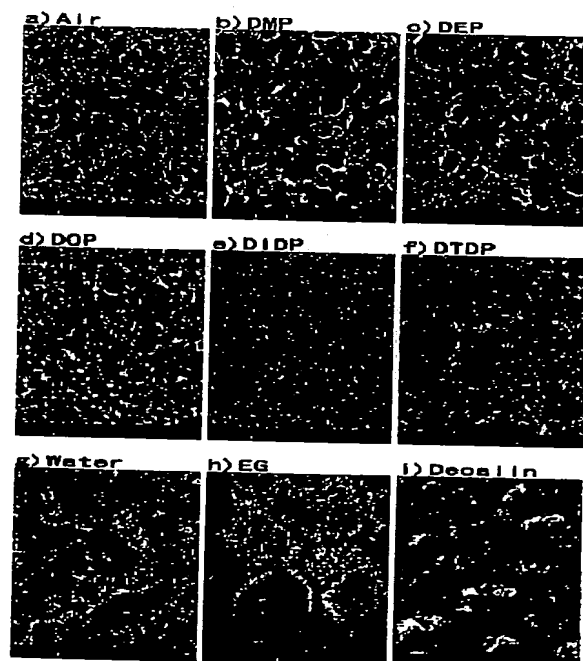
【図5】



【図6】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成10年8月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

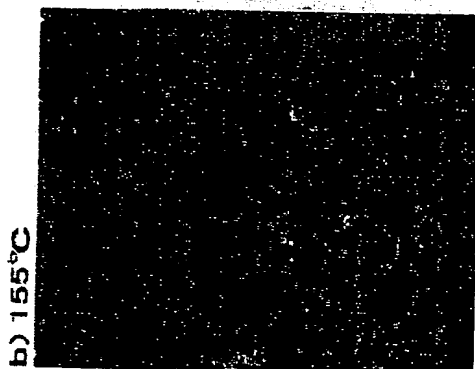
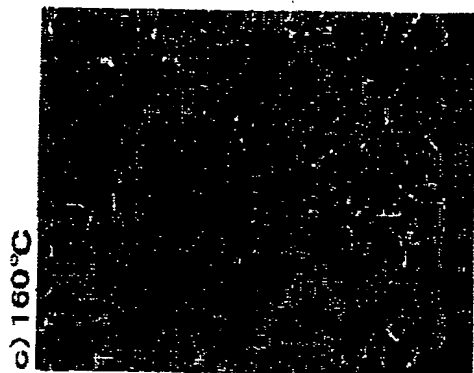
【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】

図面代用写真



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

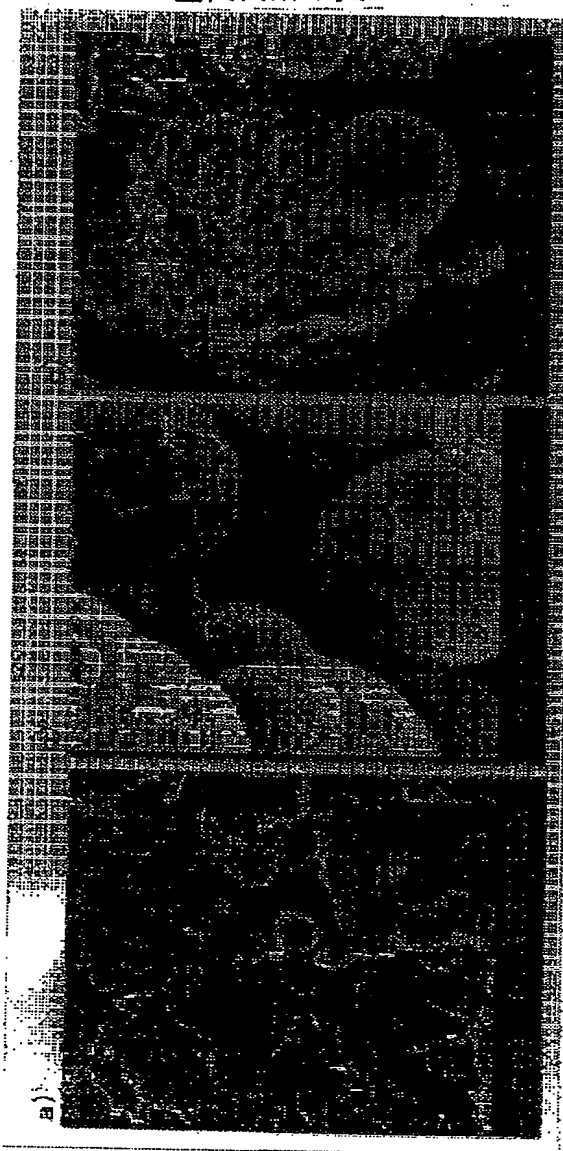
【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】

図面代用写真



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図7

【補正方法】変更

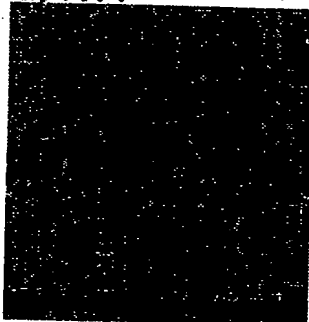
【補正内容】

【図7】

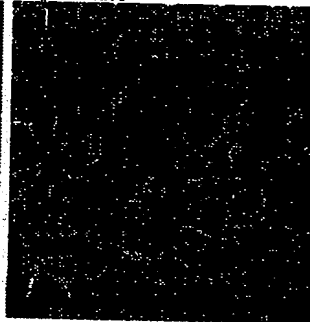


## 図面代用写真

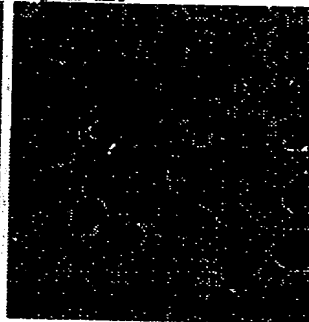
a) Air



b) DMP



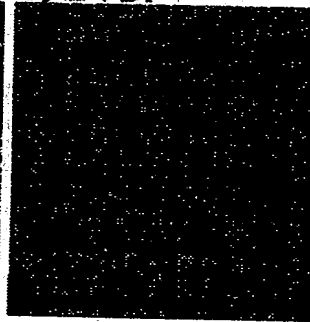
c) DEP



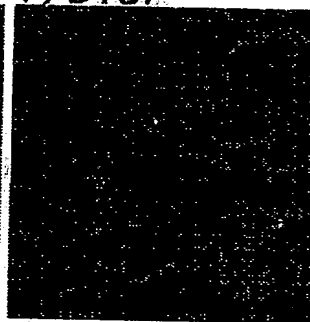
d) DOP



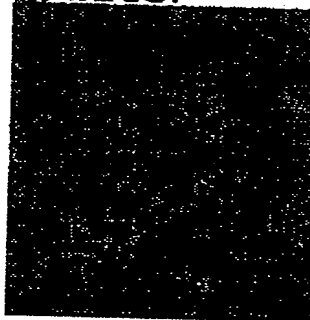
e) DIDP



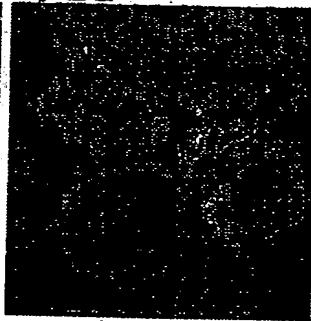
f) DTDP



g) Water



h) EG



i) Decalin

